

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 11-172240

(43) Date of publication of application : 29.06.1999

(51) Int.CI. C09K 11/00  
 C09K 11/02  
 H01J 29/20  
 H01J 29/30  
 H01J 31/15

(21) Application number : 09-341178

(71) Applicant : ISE ELECTRONICS CORP

(22) Date of filing : 11.12.1997

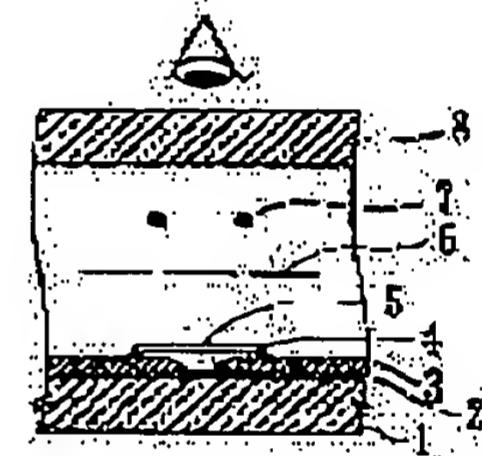
(72) Inventor : NAKANISHI MASAYUKI

## (54) LUMINOUS COMPOSITION AND FLUORESCENT DISPLAY TUBE

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable a good adhesion to, for example, an anode of a fluorescent display tube without decrease in luminance by employing a phosphor and a whisker.

**SOLUTION:** An oxide-type phosphor comprising, as a base body, an oxide selected from ZnO, (Zn, Mg)O, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> is blended with 0.1–3.0 wt.% of one kind of whisker selected from titanium oxide and aluminum borate and optionally WO<sub>3</sub> and/or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to obtain a luminous composition. After forming a printed circuit layer 2 and an insulating layer 3 of a low-melting point glass on a glass substrate 1 of an Ag paste, an anode layer 4 is formed with a carbon paste. On the anode layer 4, a paste of the luminous composition is printed and baked to form a phosphor layer 5. On the glass substrate 1 a grid 6 and a cathode 7 are provided, and a face glass 8 and the glass substrate 1 are sealed to form a glass container, followed by an internal vacuum evacuation of the container.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-172240

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51) Int.Cl.  
 C 09 K 11/00  
 11/02  
 H 01 J 29/20  
 29/30  
 31/15

識別記号

F I  
 C 09 K 11/00  
 11/02  
 H 01 J 29/20  
 29/30  
 31/15

A

Z

E

審査請求 未請求 請求項の数13 O.L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-341178

(22)出願日 平成9年(1997)12月11日

(71)出願人 000117940

伊勢電子工業株式会社

三重県伊勢市上野町字和田700番地

(72)発明者 中西 優行

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢  
電子工業株式会社内

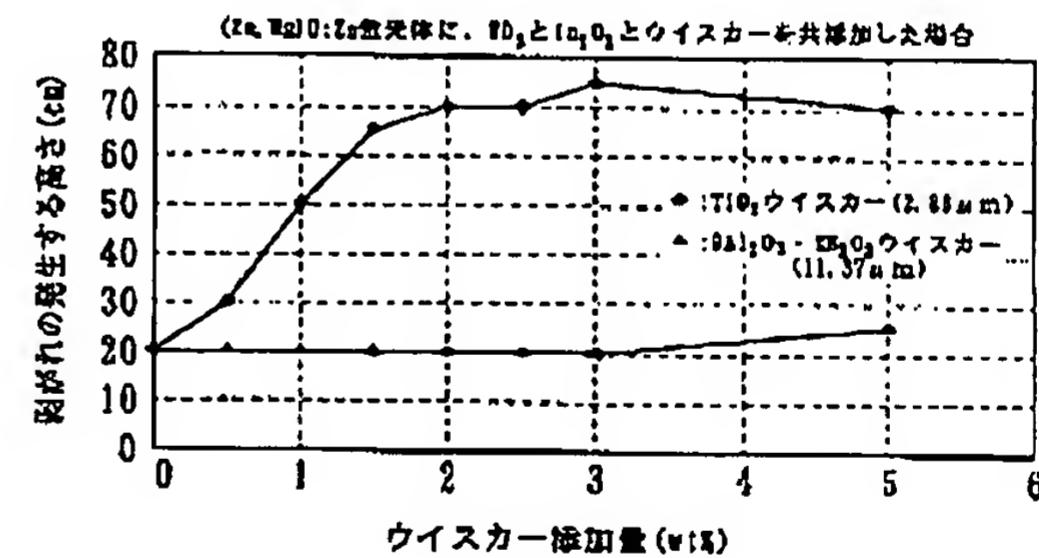
(74)代理人 弁理士 山川 敏樹

(54)【発明の名称】 発光組成物および蛍光表示管

## (57)【要約】

【課題】 輝度を落とすことなく、蛍光表示管の陽極等に対して強力に付着させる。

【解決手段】 発光組成物を、蛍光体とひげ結晶とから形成する。また、蛍光表示管にこのような発光組成物を用いる。



1

(2)

特開平11-172240

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体とひげ結晶とから形成されていることを特徴とする発光組成物。

【請求項2】 請求項1において、

前記蛍光体は、 $ZnO$ 、 $(Zn, Mg)O$ 、 $ZnGa_2O_4$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Y_2SiO_5$ 、 $SrTiO_3$ または $Y_3Al_5O_12$ の何れか一つを母体とする酸化物系並光体であることを特徴とする発光組成物。

【請求項3】 請求項1において、

前記ひげ結晶は、酸化チタンまたはホウ酸アルミニウムの何れか一つを組成とすることを特徴とする発光組成物。

【請求項4】 請求項1において、

重量比で0.1乃至3.0%の前記ひげ結晶が添加されていることを特徴とする発光組成物。

【請求項5】 請求項1において、

前記ひげ結晶は、その繊維長が前記蛍光体の粒子径以下であることを特徴とする発光組成物。

【請求項6】 請求項1において、

前記ひげ結晶に加えて $WO_3$ および $In_2O_3$ の両方または何れか一方が添加されていることを特徴とする発光組成物。

【請求項7】 真空容器内に、発光組成物の付着された陽極と、陰極とが設置され、前記発光組成物に対して前記陰極から照射された電子を衝突させることによって発光光を得る蛍光表示管において、

前記発光組成物は、蛍光体とひげ結晶とから形成されていることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項8】 請求項7において、

前記蛍光体は、 $ZnO$ 、 $(Zn, Mg)O$ 、 $ZnGa_2O_4$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Y_2SiO_5$ 、 $SrTiO_3$ または $Y_3Al_5O_12$ の何れか一つを母体とする酸化物系並光体であることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項9】 請求項7において、

前記ひげ結晶は、酸化チタンまたはホウ酸アルミニウムの何れか一つを組成とすることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項10】 請求項7において、

重量比で0.1乃至3.0%の前記ひげ結晶が添加されていることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項11】 請求項7において、

前記ひげ結晶は、その繊維長が前記蛍光体の粒子径以下であることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項12】 請求項7において、

前記ひげ結晶に加えて $WO_3$ および $In_2O_3$ の両方または何れか一方が添加されていることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項13】 請求項7において、

前記陽極は、フリットレスカーボン、アルミニウムまたはITOによって形成されていることを特徴とする蛍光

10

20

30

40

50

表示管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子の衝突によって発光光を生じる発光組成物および蛍光表示管に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車用の計器、ラジオ、ステレオ等においては、電子表示デバイスの一つである蛍光表示管が用いられている。この蛍光表示管とは、蛍光体の付着された陽極と、この陽極と対向した位置にある陰極とが真空ガラス容器内に設置され、陰極から照射した電子をこの蛍光体に衝突させることによって発光光を得るものである。

【0003】さて、このような蛍光表示管で使用されている蛍光体のうち、特に低速電子線励起蛍光体としては、従来より主に酸化物系蛍光体と硫化物系蛍光体との2種類の組成からなるものが用いられている。次に、これら2種類の蛍光体の性質の違いについて説明する。

【0004】一般的に、酸化物は化学的に安定しているため、下地の陽極材料と反応しにくいという性質がある。そのため、酸化物系蛍光体は、陽極に対する付着力が弱く、衝撃等が加わると容易に剥離してしまう問題点がある。特に、蛍光表示管の製造時においては、脱バイオニア工程（蛍光体をペースト化する際に添加した有機バインダーを燃焼・飛散させる工程）における軽い焼結（凝集）により、蛍光体同士に収縮応力が発生するため、衝撃等が加わると陽極との界面から鱗片状に剥がれてしまう。

【0005】それに対して、 $ZnS$ や $(Zn, Cd)S$ 等の硫化物は、基本的に管球化工程における熱処理でSが脱離し易く、化学量論的に不安定な組成物になりやすい。そのため、反応性という観点からすると硫化物の方が酸化物よりも高く、蛍光体粒子同士のみならず下地の陽極材料との付着力も強力である。したがって、このような硫化物系蛍光体は、酸化物系並光体のときのように鱗片状に大きく剥がれてしまうことではなく、部分的に削られるようにして剥離する程度である。また、落下衝撃高さも酸化物系蛍光体に比べて20~30cm高いものとなる。

【0006】また、以上のような酸化物系蛍光体と硫化物系蛍光体とにおける付着力の差は、通常用いられるカーボン陽極のみならず、ITO薄膜やITO（Indium Tin Oxide）薄膜陽極上においても、酸化物系蛍光体の方が付着力が弱いことがわかっている。特に、従来のフリットガラス（PbO系低融点ガラス）を含有したカーボン電極に代わって登場したフリットレスカーボン電極においては、管球化工程でフリットガラスによるカソード能力の劣化を避けるためにその組成中からフリットガラスを完全に除去しており、上記付着力の低下は顕著なもの

(3)

特開平11-172240

3

4

である。

【0007】すなわち、フリットガラス（低融点ガラス）は、カーボン粒子の接着剤（無機バインダー）として使用されるだけでなく、蛍光体の付着力を高める効果も同時に備えているため、フリットレスにすることによってカソード能力を向上できるものの、蛍光体に対する付着力は低下してしまうのである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の酸化物系蛍光体等の発光組成物は、優れた発光特性を有するにもかかわらず陽極に対する付着力が弱く、衝撃等によって簡単に剥がれてしまうため、蛍光表示管への使用が困難であるという問題点があった。本発明は、このような課題を解決するためのものであり、輝度を落とすことなく、蛍光表示管の陽極等に対して強力に付着させることができる発光組成物および蛍光表示管を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため、本発明に係る発光組成物は、蛍光体とひげ結晶とから形成されている。また、本発明に係る蛍光表示管は、真空容器内に、発光組成物の付着された陽極と陰極とが設置され、上記発光組成物に対して上記陰極から照射された電子を衝突させることによって発光光を得る蛍光表示管において、上記発光組成物が蛍光体とひげ結晶とから形成されたものである。このように構成することにより、本発明は、ひげ結晶が蛍光体粒子同士の間に入り込み、陽極等に対する付着力を向上させることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明の一つの実施の形態について図を用いて説明する。図1は本発明で使用され\*

\*る蛍光体の一例を示す顕微鏡写真であり、図2は本発明で使用されるひげ結晶（以下、ウイスカーという）の一例を示す顕微鏡写真である。これら両図は、いずれも500倍に拡大された写真である。図1、2から明らかのように、ウイスカーはその形状が針状で蛍光体よりも細長く、またウイスカーのほとんどはその繊維長が蛍光体の粒子径以下である。

【0011】ここで、ウイスカーの繊維長と剥離の発生する高さおよび相対輝度との関係について説明する。現在、実用的な蛍光体の粒子径は大体1~10μmの範囲にある。そして、ウイスカーの繊維長がこの粒子径よりも極端に長いと、付着力は低下するものと考えられる。なぜなら、蛍光体の間に入り込んだウイスカーが焼結時において蛍光体粒子同士の発生する応力を緩和するからである。したがって、ウイスカーの蛍光体粒子中への分散状態は、適度に蛍光体粒子間に針状粒子が入り込んだ形状であることが望ましく、あまり繊維長が長すぎるとこのような構造にならず、付着力を向上させることはできない。

【0012】また、絶縁性のウイスカーでも輝度レベルは改善される。なぜなら、蛍光体粒子間にウイスカーが充填されると電子線励起によって蛍光体で発生した熱が、ウイスカーと蛍光体粒子によって形成された熱伝導回路によって基板面に効率よく逃がされ、蛍光体の温度消光特性が改善されることによるからである。

【0013】ここで、ウイスカーの繊維長と蛍光体の剥がれの生じる高さとの関係についての具体的な数値を提示する。表1は、(Zn, Mg)O: Zn蛍光体（中央粒径8μm）へのウイスカーの添加量を示す表である。

【0014】

【表1】

ウイスカーの組成	繊維長 (μm)	添加量 (wt%)	剥離の発生する 落下の高さ(cm)	相対輝度 (%)
無添加	—	—	20	100
TiO <sub>2</sub>	1.68	1.0	65	128
	2.86	1.0	50	135
	5.15	1.0	35	138
9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.01 *1	1.0	35	135
	8.44 *2	1.0	20	148
	11.37	1.0	20	159

\*1, \*2: 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の短纖維長のものは、纖維長11.37μmのウイスカーパーラミルを使って粉碎処理したものである。

【0015】表1に示すように、ウイスカーが無添加のときは20cmの高さで剥離が生じるのに対して、纖維

長が1.68μmのTiO<sub>2</sub>ウイスカーを添加すると剥離の生じる高さは65cmとなり、その他の纖維長のと

(1)

特開平11-172240

5

6

きと比べて最も高いことがわかる。また、ウイスカーとして  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  を用いたときは、繊維長が  $4.01 \mu m$  のときに最も剥離の生じる高さは高くなり、繊維長を蛍光体の粒子径よりも長くすると無添加のときの高さと変わらないことがわかる。

\*

\* [0016] 表2は、 $ZnO:Zn$  蛍光体（中央粒径4  $\mu m$ ）へのウイスカーの添加量を示す表である。

【0017】

【表2】

ウイスカーの組成	繊維長 ( $\mu m$ )	添加量 (wt%)	剥離の発生する 落下の高さ(cm)	相対輝度 (%)
無添加	—	—	25	100
$TiO_2$	1.68	1.0	70	120
	2.86	1.0	45	126
	5.15	1.0	25	132
$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$	4.01 *1	1.0	40	128
	8.44 *2	1.0	25	135
	11.37	1.0	25	141

\*1, \*2 :  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  の短繊維長のものは、繊維長  $11.37 \mu m$  のウイスカーをボールミルを使って粉碎処理したものである。

【0018】表2においては、表1で示したのと同様にウイスカーの組成によって剥離の生じる高さが変化していることがわかる。

【0019】次に、ウイスカーの添加量と輝度および剥離の生じる高さとの関係について、実験結果をもとに説明する。図3、4は、 $(Zn, Mg)O:Zn$  蛍光体に  $WO_3$  と  $Ln_2O_3$  とウイスカーを共添加したときのグラフである。また、図5、6は、 $(Zn, Mg)O:Zn$  蛍光体にウイスカーを単独添加したときのグラフである。

【0020】図3、5に示すように、1wt%程度の少量のウイスカーを添加した場合、無添加の場合よりも輝度が向上していることがわかる。これは、ウイスカーの添加によって熱伝導性が改善され、温度消光が緩和されたものと思われる。しかし、1wt%を越えてさらに多量のウイスカーを添加すると、非発光物の増加により、結局輝度は低下してしまう。

【0021】また、図4、6に示すように、 $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  のウイスカーを添加したときはほとんど剥離を生じる高さは変化しないが、 $TiO_2$  のウイスカーを添加すると飛躍的に剥離の高さも高くなっていることがわかる。通常、実用上の信頼性に要する落下高さは、30  $0 cm$  をクリアする必要があると考えられているが、両図から明らかなように1wt%のウイスカーの添加によって  $40 cm$  をクリアしており、要求特性は十分満足している。

【0022】なお、これらの効果はウイスカーの組成と添加する蛍光体の物性によって異なるが、少なくとも白色で繊維長が蛍光体の粒子径以下のものについては、何

らかの効果があるものと考えられる。したがって、実験によって調べた  $TiO_2$  や  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  以外にも同様の条件に適合する組成物では、付着力の改善および輝度の向上の何れかの効果があるものと考えられる。

【0023】例えば、炭化珪素、窒化珪素、チタン酸カリウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、マグネシア、硫酸カルシウム、 $Na, Ca, P, O$  、ホウ酸マグネシウム、二ホウ化チタン、 $\alpha$ -アルミニナ、クリソタイル、ワラストナイト等がある。

【0024】また、添加量が多くなると蛍光体の付着力は増すものの、輝度低下も大きくなるので、1wt%程度の添加量で十分要求特性は満足できると考えられる。しかし、輝度の代わりに強い耐衝撃力を優先するような用途においては、添加量をさらに増やしても良い。次に、上記発光組成物を利用した蛍光表示管の実施例について説明する。

【0025】

【実施例】【実施例1】図7は、蛍光表示管の実施例を示す断面図である。同図に示すように、ガラス基板1上にスクリーン印刷法により、Agベーストからなる配線層2と低融点ガラスを主成分とする絶縁層3とを順次形成した後、カーボン（グラファイト）とバインダーピークルとを主成分とするカーボンベーストによって陽極層4を形成した。そして、この陽極層4上に  $ZnO:Zn$  蛍光体に  $TiO_2$  ウィスカー（繊維長  $2.86 \mu m$ ）を1wt%混合したものをベースト化して印刷し、約50  $0 ^\circ C$  の下で焼成して蛍光体層5を形成した。

【0026】さらにその後、グリッド6とカソード7とをガラス基板1上に設け、フェースガラス8とガラス基

(5)

特開平11-172240

7

板1とを封着してガラス容器を形成してから、その内部を真空排氣することにより、蛍光表示管が作製される。この蛍光表示管について実験をした結果、落下衝撃高さ40cmをクリアし、実用上十分な信頼性を確保することができた。また、輝度レベルは、無添加の状態よりも28%向上した。

【0027】[実施例2]上記実施例1の蛍光面として $ZnO:Zn$ 蛍光体に、1wt%の $TiO_2$ 、ウイスカー(繊維長2.86μm)と1wt%の $WO_3$ とを添加して蛍光体層5を形成し、以下実施例1と同様にして蛍光表示管を作製した。この蛍光表示管は、落下衝撃高さ50cmをクリアする上に、発光特性を無添加の $ZnO:Zn$ 蛍光体と比べて約66%改善させることができた。

【0028】[実施例3]上記の実施例1の蛍光面として $(Zn, Mg)O:Zn$ 蛍光体に、1wt%の $TiO_2$ 、ウイスカー(繊維長2.86μm)と1wt%の $WO_3$ と1wt%の $In_2O_3$ とを添加して蛍光体層5を形成し、以下上記と同様にして蛍光表示管を作製した。この蛍光表示管は、落下衝撃高さ45cmをクリアする上に、発光特性を無添加の状態と比べて約340%改善させることができた。

【0029】[実施例4]図8は、蛍光表示管の実施例を示す断面図である。上記実施例1におけるA部からなる配線層2とカーボン(グラファイト)からなる陽極層4の代わりに、A1からなる配線層2aとA1薄膜のフォトエッチングによる透光性の陽極層4aとを形成し、以下上記と同様にして蛍光表示管を作製した。この蛍光表示管は、A1薄膜からなる陽極層4a上でも落下衝撃高さ35cmをクリアすることができ、優れた付着力の改善効果が得られた。また、輝度レベルは無添加の状態よりも17%向上した。

【0030】[実施例5]図9は、蛍光表示管の実施例を示す断面図である。上記実施例1のA部からなる配線層2とカーボン(グラファイト)からなる陽極層4の代わりに、ITO薄膜からなる配線層2bと透光性の陽極層4bとを形成し、以下上記と同様にして蛍光表示管を作製した。この蛍光表示管は、ITO薄膜からなる陽極層4b上でも落下衝撃高さ30cmをクリアすることができ、優れた付着力の改善効果が得られた。また、輝度レベルは無添加の状態よりも8%向上した。

【0031】[実施例6]上記実施例1の蛍光体層5として $ZnGa_2O_4:Mn$ 蛍光体に10wt%の $In_2O_3$ と1wt%の $TiO_2$ 、ウイスカー(繊維長2.86μm)とを添加して蛍光体層5を形成し、以下上記と同様にして蛍光表示管を作製した。この蛍光表示管は、落下衝撃高さ60cmをクリアする上に、無添加の $ZnGa_2O_4:Mn$ 蛍光体と比べて輝度レベルを約16%改善させることができた。

【0032】[実施例7]上記実施例1の蛍光体層5として $(Zn, Mg)O:Zn$ 蛍光体とポールミルによっ

て粉碎処理した1wt%の $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 、ウイスカー(繊維長4.01μm)とを添加して蛍光体層5を形成し、以下上記と同様にして蛍光表示管を作製した。この蛍光表示管は、落下衝撃高さ30cmをクリアする上に、無添加の $(Zn, Mg)O:Zn$ 蛍光体のと比べて輝度レベルを約59%向上させることができた。

【0033】なお、以上の結果は、実施例の一部を示すものであって、これら以外の $ZnGa_2O_4$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Y_2SiO_5$ 、 $SrTiO_3$ 、 $YAlO_3$ 等の酸化物を母体とする蛍光体に対しても、本発明は同様に有効である。この場合のアクチベータの種類としては、 $Zn$ 、 $Mn$ 、 $Tb$ 、 $Er$ 、 $Pr$ 等がある。また、これらの蛍光体に $In_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 等を添加して導電処理したものや、 $WO_3$ 等の発光特性改善の為の添加剤を添加したものも有効である。さらに、陽極材料としては、フリットレスカーボン陽極に限らず、A1薄膜やITO薄膜などの材料でも有効であり、付着力および発光特性の改善が得られる。

【0034】一方、ウイスカーの添加量は1wt%程度が付着力の向上と輝度レベルの確保の点で適しているが、多少輝度を犠牲にしても付着力を強くしたい用途においては、添加量を3wt%程度まで増加してやってもよい。また、輝度向上の目的のみに添加する場合には、最少で0.1wt%程度から効果が認められるので、ウイスカーの添加によって何らかの効果が認められる範囲は、重量比で0.1~3.0%の範囲と考る。また、本発明に係る発光組成物を、蛍光表示管だけでなく画像管等の高圧の陰極線管に用いた場合も効果的であることは明らかである。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、蛍光体にひげ結晶を添加したことにより、蛍光体の陽極に対する付着力を飛躍的に高めることができる。一方、その添加量は少量で済むため、発光特性に対する影響は非常に小さく、輝度を下げるとはほとんどない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る蛍光体の顕微鏡写真である。

【図2】本発明に係るウイスカーの顕微鏡写真である。

【図3】 $(Zn, Mg)O:Zn$ 蛍光体に、 $WO_3$ と $In_2O_3$ とウイスカーとを添加した際の、ウイスカーの添加量と輝度との関係を示すグラフである。

【図4】 $(Zn, Mg)O:Zn$ 蛍光体に、 $WO_3$ と $In_2O_3$ とウイスカーとを添加した際の、ウイスカーの添加量と剥離の発生する高さとの関係を示すグラフである。

【図5】 $(Zn, Mg)O:Zn$ 蛍光体に、ウイスカーを単独に添加した際の、ウイスカーの添加量と輝度との関係を示すグラフである。

【図6】 $(Zn, Mg)O:Zn$ 蛍光体に、ウイスカ

(6)

特開平11-172240

9

10

ーを単独に添加した際の、ウイスカーの添加量と剥離の発生する高さとの関係を示すグラフである。

【図7】 蛍光表示管の実施例を示す断面図である。

【図8】 蛍光表示管の実施例を示す断面図である。

【図9】 蛍光表示管の実施例を示す断面図である。 \*

## \*【符号の説明】

1…ガラス基板、2, 2a, 2b…配線層、3…絶縁層、4…陽極、5…蛍光体層、6…グリッド、7…カソード、8…フェースガラス。

【図1】



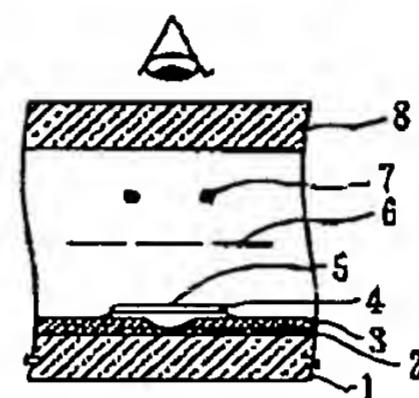
蛍光体の例 (×5000)

【図2】

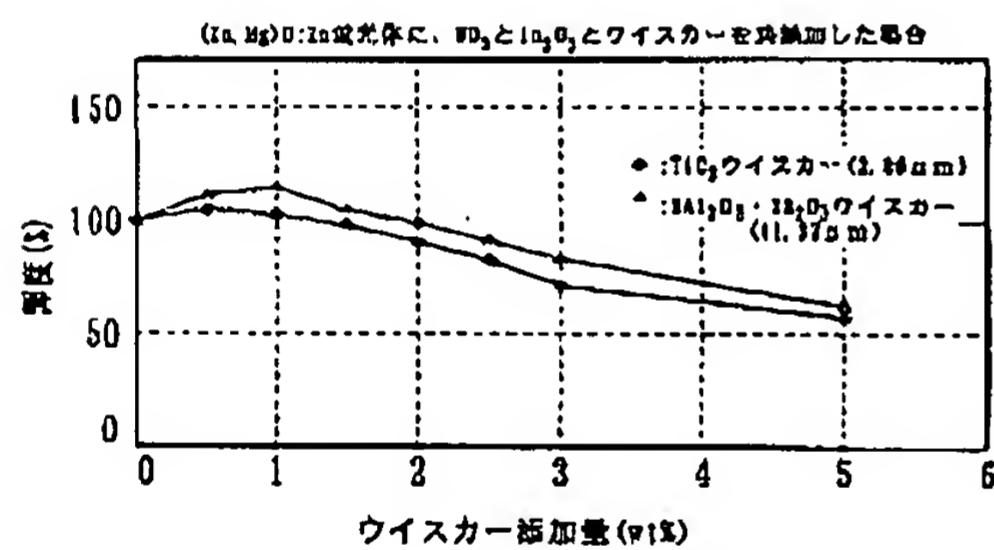


ウイスカの例 (×5000)

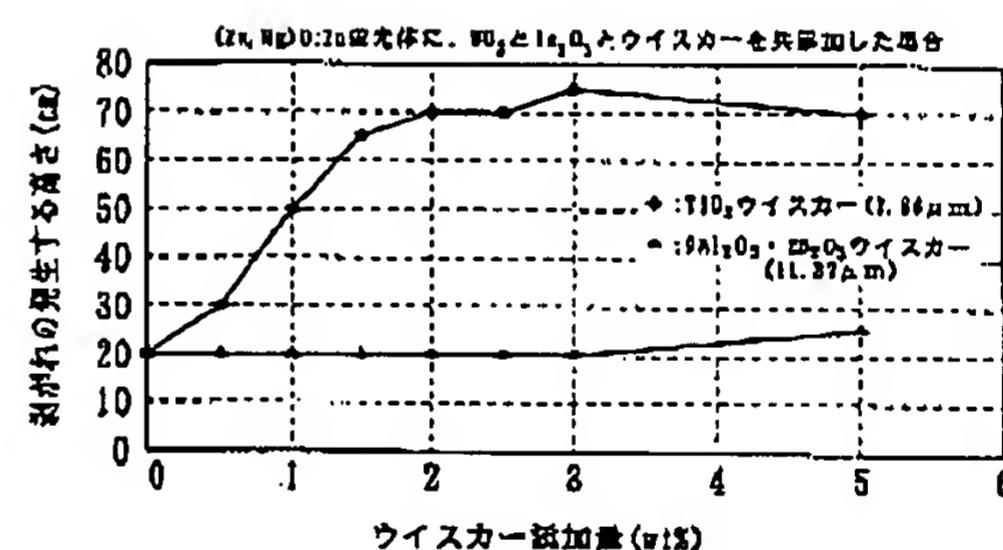
【図7】



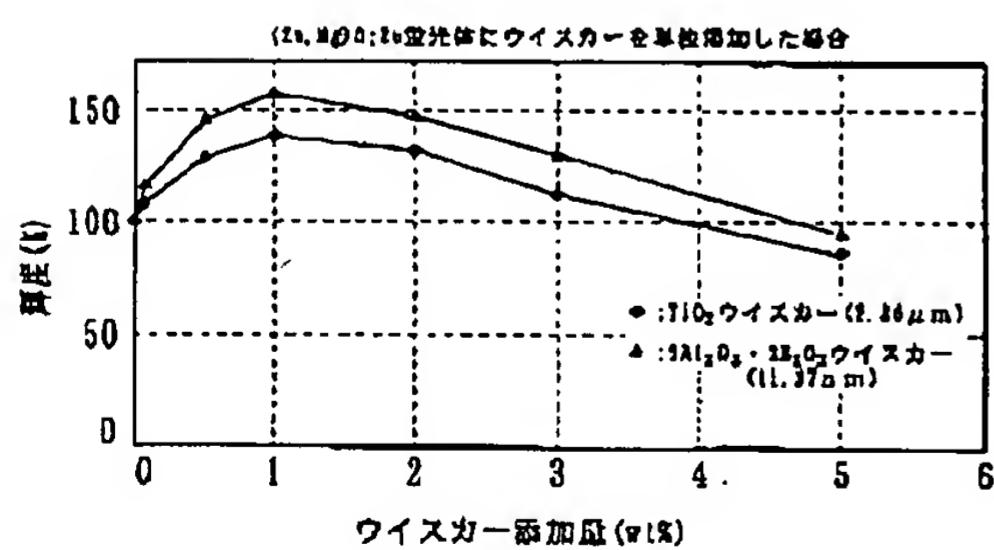
【図3】



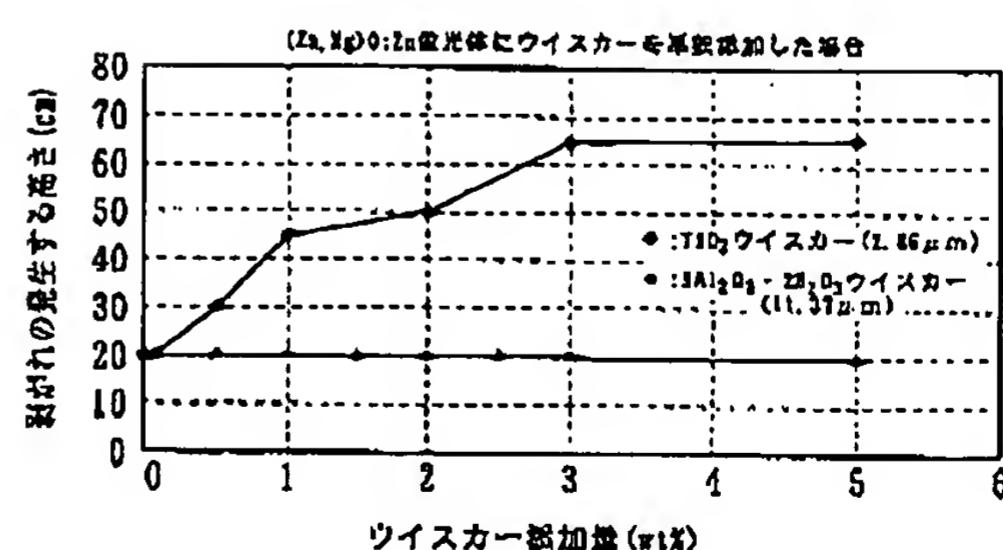
【図4】



【図5】



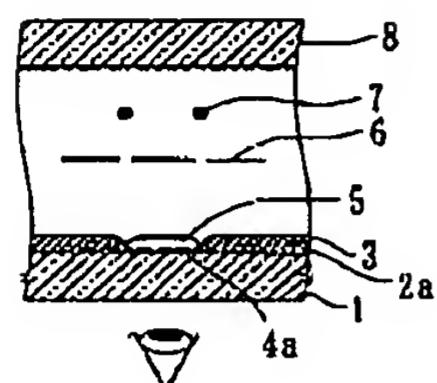
【図6】



(7)

特開平11-172240

【図8】



【図9】

